



УДК 546.261 : 661.882 : 667.637.23

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-70-79>

Научная статья

Research article



Покрытие из карбида титана для графитовой арматуры высокотемпературных процессов

А. В. Афанасьев¹, Ю. О. Быков¹, А. О. Лебедев^{1, 2} , А. В. Марков¹,
Н. В. Шаренкова², Н. М. Латникова³

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина)

Россия, 197022, г. Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Россия, 194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26

³ Центральный научно-исследовательский институт материалов им. Д.И. Менделеева

Россия, 191014, г. Санкт-Петербург, ул. Парадная, 8

 aswan61@yandex.ru

Аннотация. Покрытия из карбида титана (TiC) создавали на поверхности графитовых изделий посредством дешевого «жидко-фазного» способа, включающего нанесение жидкой реакционной смеси на основе TiO₂ и ее последующий карботермический отжиг в вакууме при температуре 1900 °С. В качестве основы для нанесения защитного покрытия выбраны типовые марки конструкционных графитов, используемых в промышленности для создания элементов высокотемпературной графитовой арматуры (ГМЗ, МПГ-6 и И-3). Полученные поликристаллические пленки карбида титана (структурный тип NaCl) характеризовались ростовой аксиальной текстурой [111] и наличием «температурных» механических напряжений, зависящих от марки графита, вследствие разности температурных коэффициентов линейного расширения между карбидом титана и графитовой основой. Типовые толщины покрытий составляли 10–20 мкм. Графитовые компоненты с покрытием TiC успешно протестированы в условиях высокотемпературного процесса синтеза монокристаллов карбида кремния. Проведена оценка трибологических свойств покрытий. Использование наиболее плотных разновидностей изостатического графита (И-3) является предпочтительным вследствие формирования двумерной плотной структуры защитного слоя на поверхности графита.

Ключевые слова: оксид титана, карбид титана, защитное покрытие, структурные характеристики

Благодарности: Авторы выражают благодарность сотрудникам Международного научно-образовательного центра «BaltTribo-Polytechnic», Института машиностроения, материалов и транспорта Санкт-Петербургского политехнического университета им. Петра Великого за трибологические исследования образцов.

Для цитирования: Афанасьев А.В., Быков Ю.О., Лебедев А.О., Марков А.В., Шаренкова Н.В., Латникова Н.М. Покрытие из карбида титана для графитовой арматуры высокотемпературных процессов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(5):70–79. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-70-79>

Titanium carbide coating for high-temperature graphite components

A. V. Afanas'ev¹, Yu. O. Bykov¹, A. O. Lebedev^{1, 2}, A. V. Markov¹,
N. V. Sharenkova², N. M. Latnikova³

¹V.I. Ulyanov (Lenin) Saint Petersburg State Electrotechnical University (LETI)

5 Prof. Popova Str., Saint Petersburg 197022, Russia

²A.F. Ioffe Physical Technical Institute

26 Politekhnikeskaya Str., Saint Petersburg 194021, Russia

³D.I. Mendeleev Central Research Institute of Materials

8 Paradnaya Str., Saint Petersburg 191014, Russia

✉ aswan61@yandex.ru

Abstract. Titanium carbide (TiC) coatings were produced on the surface of graphite components using a low-cost liquid-phase technique involving application of a TiO₂-based reaction mixture followed by carbothermal annealing in vacuum at 1900 °C. Typical grades of structural graphite (GMZ, MPG-6, and I-3) commonly used in high-temperature graphite assemblies were employed as substrates for the protective coating. The resulting polycrystalline titanium carbide films (NaCl-type structure) exhibited an axial growth texture [111] and thermal stresses that depended on the graphite grade, caused by the difference in the coefficients of thermal expansion between titanium carbide and graphite. Typical coating thicknesses ranged from 10 to 20 μm. Graphite components with TiC coatings were successfully tested under high-temperature silicon carbide single-crystal growth conditions. The tribological properties of the coatings were also evaluated. The use of denser grades of isostatic graphite (I-3) is preferable due to the formation of a dense two-dimensional structure of the protective layer on the graphite surface.

Keywords: titanium oxide, titanium carbide, protective coating, structural characteristics

Acknowledgements: The authors express their gratitude to the staff of the International Scientific and Educational Center “BaltTribology”, Institute of Machinery, Materials, and Transport, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, for conducting the tribological experiments.

For citation: Afanas'ev A.V., Bykov Yu.O., Lebedev A.O., Markov A.V., Sharenkova N.V., Latnikova N.M. Titanium carbide coating for high-temperature graphite components. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(5):70–79.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-70-79>

Введение

Монокристаллический карбид кремния сегодня востребован для производства приборов силовой, высокочастотной и высокотемпературной электроники [1]. Монокристаллические слитки SiC обычно выращивают методом сублимации на собственных затравках (модифицированный метод Лели, или метод ЛЭТИ) в вакууме или инертном газе (обычно в аргоне) при температуре (*t*) порядка 2000 °C, используя в качестве источника высокочистый порошок карбида кремния. Графитовая арматура, применяемая в стандартном процессе модифицированного метода Лели, подвергается действию агрессивной парогазовой среды, содержащей летучие агенты Si, SiC₂ и Si₂C, и корродирует, загрязняя слиток частицами графита [2].

Для защиты поверхности графитовой арматуры обычно используют пленки карбида тантала [3], которые стабильны при *t* > 2000 °C и могут быть получены различными методами. В то же время пленки карбида тантала достаточно дороги, особенно при нанесении на детали, которые применяются одно-кратно. Необходим поиск материалов для более деше-

вых покрытий, которые могли бы служить в качестве эффективного защитного барьера для предотвращения коррозии графитовой арматуры. Ее поверхность может быть защищена с помощью других высокотемпературных карбидов – таких, как TiC, WC, VC и др. [4; 5]. Наибольший интерес представляет карбид титана, который обеспечивает сбалансированное сочетание высокой твердости (до 2400 HV и выше), коррозионной стойкости и термостабильности.

Свойства TiC зависят от методов получения [6]. Методы химического осаждения из газовой фазы [7–9] широко используются в промышленности для материалов, подверженных коррозии, покрытия характеризуются высокой адгезией и однородностью на плоских поверхностях. В то же время эти методы являются дорогостоящими (оборудование, большие расходы газов-носителей) и характеризуются малыми скоростями роста (покрытие толщиной порядка 2–3 мкм) и токсичными или пирофорными прекурсорами [9]. Использование плазмы позволяет применять подложки и поверхности, чувствительные к высоким температурам, покрытия отличаются высокой адгезией и низкой шероховатостью [10].

Группа методов физического осаждения из газовой фазы включает термическое испарение, ионное распыление, катодное дуговое осаждение, электронно-лучевое испарение [11–13], но наиболее распространенным методом нагрева является косвенный резистивный нагрев. Покрытия отличаются высокой твердостью и стойкостью к износу, но недостаточным сцеплением с основой. Также отмечается неоднородность нанесения покрытия во внутренних полостях или на изделиях сложной формы.

Использование систем магнетронного распыления, в том числе реактивного и радиочастотного [14–17], позволяет повысить эффективность процесса посредством осаждения однородных пленок на большой площади. Дополнительный отжиг покрытий [14] улучшает кристалличность пленок TiC, увеличивает размер зерен. Реально достигаемые и применяемые толщины покрытий невелики (несколько мкм), но последние обладают плотной структурой, без каверн и трещин. Проблемы равномерного покрытия боковых стенок и сложных профилей решаются с использованием сложных механизмов управления магнетроном.

Лазерная наплавка армированных карбидом титана композитных покрытий эффективно применяется для пассивации поверхности или поверхностного упрочнения [18], но не может быть реализована для больших площадей нанесения. Импульсное лазерное нанесение (ИЛН) предполагает использование лазера для абляции материала из мишени [19]. В качестве недостатков отмечают малоприспособность для массового производства, зависимость абляции от энергии лазерного излучения и неравномерность нанесения на поверхностях сложной формы.

Покрытия из карбида титана могут быть созданы также рядом других методов. В работе [20] слой карбида титана наносили с помощью микродуговых процессов, в результате покрытие из TiC увеличивало коррозионный потенциал основы и существенно снижало плотность тока коррозии. Возможно применение методов *in situ* карбонизации титана в расплаве $\text{CaCl}_2\text{--CaC}_2$ – метод солевой термоцементации [21] или более эффективной анодной цементации на титановом аноде [22]. Методы характеризуются простотой и высокими скоростями роста покрытия (свыше 100 мкм – за 8 ч процесса [21], 15 мкм – за 0,7 ч [22]).

В целом, ни один из рассмотренных методов не обладает набором характеристик, необходимых для создания дешевых функциональных коррозионно-стойких покрытий на основе TiC для элементов графитовой арматуры, использующихся в высокотемпературных процессах синтеза карбида кремния и нитрида алюминия. Необходим поиск наиболее экономичных методов нанесения защитных покрытий, не требующих дорогостоящей аппаратуры

и позволяющих получать плотное защитное покрытие толщиной в десятки микрон.

Экспериментальная часть

В настоящей работе пленочное покрытие из карбида титана создавали путем нанесения на графитовые детали реакционной смеси, содержащей порошкообразный диоксид титана TiO_2 (ОСЧ 7–3), адгезив и растворитель. В качестве адгезивов использовали различные фенолформальдегидные смолы, растворителем служил этиловый спирт. Смесь наносили при комнатной температуре на поверхность графитовых деталей, выполненных из различных марок графита. Детали подвергали сушке на воздухе при $t = 80\div 100\text{ }^\circ\text{C}$, затем проводили отжиг нанесенного покрытия в форвакууме при температуре до $1900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4–5 ч.

В качестве основы для нанесения покрытия карбид титана использовали детали из графитов популярных марок, выпускаемых отечественной промышленностью, а именно: малозольный экструзионный графит ГМЗ [23], мелкозернистый плотный графит МПГ-6, получаемый методом прессования [24], и изостатический графит И-3 [25].

Полученные покрытия диагностировали методами рентгеноструктурного (РСА) и рентгенофазового (РФА) анализов, растровой электронной микроскопии (РЭМ), оптической микроскопии (ОМ), энергодисперсионного анализа (РЭМ ЭДС), профилометрии и трибометрии.

Фазовый состав продуктов на различных стадиях процесса синтеза исследовали на рентгеновском дифрактометре «D2 Phaser» (Bruker AXS, Германия), оснащенном рентгеновской трубкой с медным анодом и никелевым β -фильтром. Фазовый состав определяли с помощью специализированного программного пакета EVA (Bruker AXS, Германия) на дифракционной базе данных ICDD, PDF-2, release 2014 (PDF-2 Powder Diffraction File-2, ICDD, 2014). Для расчета параметров элементарной ячейки TiC применяли внутренний стандарт NaCl, сертифицированный порошковым стандартом XRD Si640f (NIST, Гейтерсбург, Мэриленд, США). Расчет проводили с использованием метода Ритвельда в рамках программного обеспечения «Toras-5» фирмы «Bruker». Погрешность составляла $\pm 0,0001\text{ \AA}$.

Методами РСА определяли параметры решетки, наличие текстуры, величину кристаллитов и микродеформации 2-го рода.

Напряжения 2-го рода (микронапряжения в объемах кристаллитов или мозаичных блоков) и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) оценивали по уширениям рентгеновских рефлексов при регистрации $\theta/2\theta$ -кривых на дифрактометре. Уширение

обычно включает следующие составляющие: инструментальное уширение, уширение, вызванное малым размером кристаллитов (размером ОКР), а также уширение, обусловленное микродеформацией [26]. Разделение деформационного и размерного вкладов проводили с помощью метода Вильямсона–Холла [26], т.е. учитывая зависимость вклада в уширение от порядка отражения (для 1-го и 3-го порядков отражения – 111 и 333 – кубической решетки карбида титана). Инструментальную погрешность исключали, используя данные по уширению пиков совершенных монокристаллов (кремния, германия) на близких углах дифракции.

Для оценки инструментальной составляющей на брэгговских углах, соответствующих рефлексам 111 и 333 карбида титана, применяли высококачественные монокристаллы кремния и германия. Для рефлекса 111 на угле $2\theta \approx 35,9^\circ$ для инструментальной составляющей имеем

$$\beta_{\text{инстр}} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ рад},$$

а для рефлекса 333 ($2\theta \approx 135,1^\circ$)

$$\beta_{\text{инстр}} = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ рад}.$$

Для формы дифракционных кривых установлено соответствие экспериментальных данных распределению Гаусса (нормальный закон распределения), поэтому использовали формулу для сложения квадратов уширений от разных источников:

$$\beta_{\Sigma}^2 = \beta_{\text{инстр}}^2 + \beta_{\varepsilon_n}^2 + \beta_{L_n}^2 = \beta_{\text{инстр}}^2 + \beta_{\text{физ}}^2,$$

где β_{Σ} – суммарное уширение; $\beta_{\text{инстр}}$ – инструментальное; β_{ε_n} – уширение, вызванное деформацией решетки в направлении дифракционного вектора; β_{L_n} – уширение, вызванное конечным размером ОКР; $\beta_{\text{физ}}$ – физическое уширение. Известно, что

$$\beta_{\varepsilon_n} = 4\varepsilon_n \operatorname{tg} \theta, \quad (1)$$

$$\beta_{L_n} = \frac{\lambda}{L_n \cos \theta}, \quad (2)$$

где $\varepsilon_n = \Delta d/d$, d – межплоскостное расстояние.

Толщины нанесенных покрытий определяли методами РЭМ, РЭМ ЭДС и ОМ по шлифам структур «карбид титана – графитовая основа». Шлифы изготавливали на торцах структуры, полученных методом излома или вырезки образцов с последующими операциями заторцовки, шлифования и полирования.

Проведена оценка трибологических свойств покрытия из TiC (толщиной 10 мкм) на графитовой подложке (графит И-3) с контртелами из кон-

струкционной стали (ШХ-15) и керамики (ZrO_2) на машине трения FMT-5000 согласно стандартной методике (в системе диск–шар). Скорость вращения диска составляла 60 об/мин (линейная скорость 0,03 см/с), радиус дорожки трения – 5 мм, интервал нагрузок – 10–200 Н.

Для оценки химической стабильности графитовые элементы с нанесенным защитным покрытием выдерживали при температуре 2100 °С в течение 10 ч в присутствии порошка SiC.

Результаты и их обсуждение

Механизм процесса синтеза. По оценкам [27], химическая реакция в смеси порошков оксида титана и углерода начинается при $t = 1300$ °С, а при 1500 °С уже может быть получен однофазный карбид титана. Было отмечено [28], что степень превращения диоксида титана в карбид близка к 1 в температурном диапазоне 1500–3340 К. В настоящей работе проводили РФА продуктов реакционной смеси, нанесенной на поверхность графитовых изделий и выдержанной при $t = 1500$ °С в условиях форвакуума (<1 Па) в течение 1 ч (рис. 1, а).

Полученный продукт представлял собой смесь оксидов Ti_2O_3 и TiO и карбидов титана $\text{TiC}_{0,957}$ и TiC.

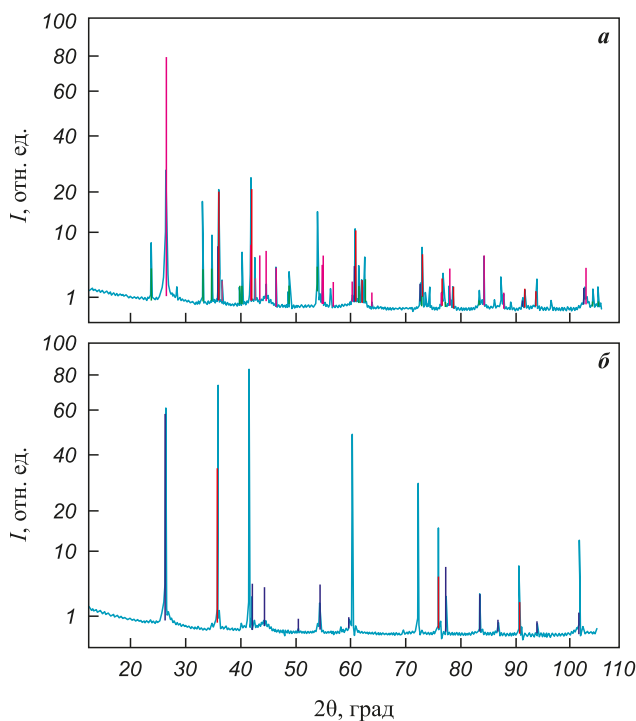


Рис. 1. Рентген-дифрактограмма ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) продуктов взаимодействия TiO_2 с углеродом
а – $t = 1500$ °С, $\tau = 1$ ч; б – 1900 °С, 1 ч

Fig. 1. X-ray diffraction patterns ($\text{CuK}\alpha$ radiation) of TiO_2 -carbon reaction products
а – $t = 1500$ °С, $\tau = 1$ h; б – 1900 °С, 1 h

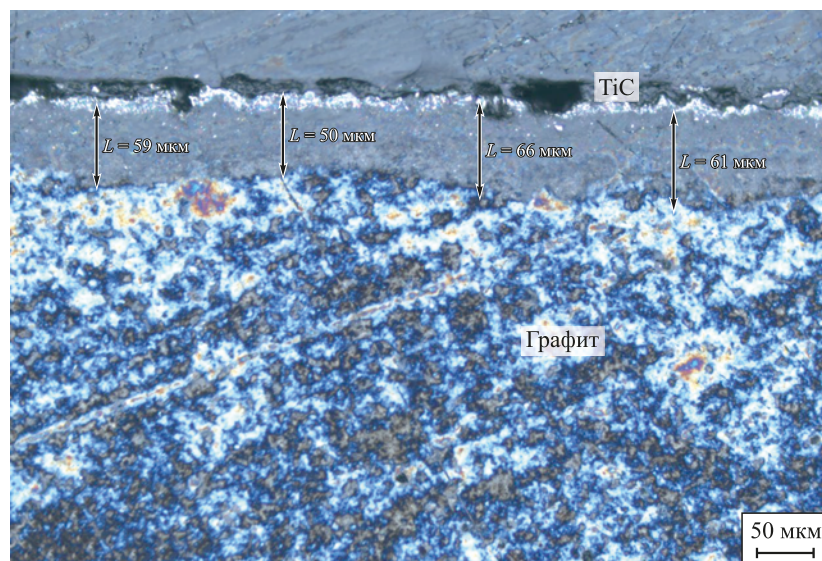
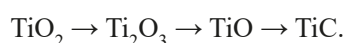


Рис. 2. Оптическая микрофотография участка шлифа

Fig. 2. Optical micrograph of a polished cross section

Таким образом, можно предположить, что превращение происходит через промежуточные стадии образования низших оксидов (TiO и Ti_2O_3), в соответствии с принципом А.А. Байкова [29]:



После выдержки при $t = 1900^\circ\text{C}$, также в течение 1 ч в условиях форвакуума (рис. 1, б), на всех марках графита реакция образования карбида прошла полностью: основная фаза – кубический $\text{TiC}_{0,957}$ (хамрабаевит, структура NaCl), с небольшим количеством графита, возникшего, по-видимому, в результате графитизации адгезива.

В работе [30] отмечалось, что значительная скорость твердофазных реакций карбидизации оксидов может быть объяснена образованием паровой фазы, адсорбирующейся на углеродных поверхностях. В настоящей работе мы наблюдали, наряду с паровой фазой, перераспределение реакционной смеси по поверхности графита за счет потоков жидкой фазы (вероятно, TiO_2).

Толщина. На изломе структуры «TiC на графите» толщину покрытия методом ОМ определить не удалось из-за отсутствия контраста. На шлифе после полирования появляется значительный оптический контраст вследствие существенно различных механических свойств карбида титана и графита, что позволяет оценить толщину покрытия (рис. 2). Так как графит обладает значительной пористостью, а превращение оксидов в процессе синтеза карбида происходит с участием жидкой фазы, можно предположить, что ОМ-исследования шлифов дают завышенные значения толщин покрытий.

РЭМ ЭДС-картирование участка той же структуры дает существенно меньшие значения толщины (рис. 3): 20–25 мкм против 50–60 мкм на рис. 2.

Проникновение жидкого оксида в поры графита и его взаимодействие с основой должны приводить к размытию границы «TiC–графит» и образованию под слоем карбида титана протяженного «композиционного» слоя, состоящего в основном из графита. Размытие границы «TiC–графит» можно видеть, например, на рис. 4.

Морфология. На изостатическом графите обычно наблюдали плотную плоскую поверхность покрытия карбида титана из сросшихся кристаллитов, имеющих размер 10–30 мкм (рис. 5, а). Для менее плотных марок графита характерна более развитая поверхность, состоящая из столбчатых кристаллитов, плохо сросшихся друг с другом (рис. 5, б).

Дефектная структура. На толстых покрытиях (>30 мкм) наблюдали локальное растрескивание – очевидно, вследствие разности температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) покрытия

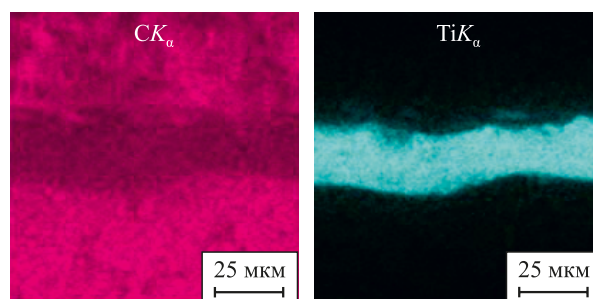


Рис. 3. РЭМ ЭДС-изображение участка шлифа (см. рис. 2)

Fig. 3. SEM-EDS image of a polished cross section (see Fig. 2)

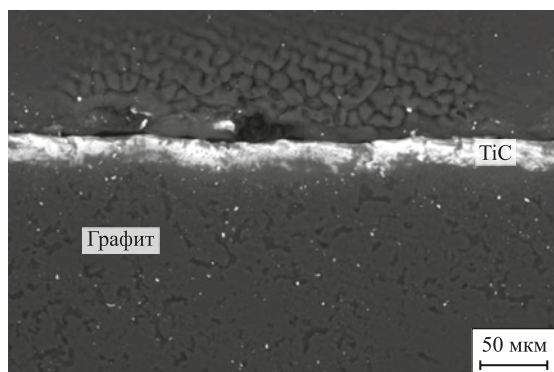


Рис. 4. РЭМ-изображение шлифа в упругоотраженных электронах (BSE контраст)

Fig. 4. SEM image of a polished cross section in backscattered electron (BSE) contrast

и основы для всех марок графита (рис. 6). Наличие механических напряжений 1-го рода было выявлено с использованием метода PCA (см. далее табл. 2).

Наличие текстуры. Обычно защитные покрытия, полученные на графитовых компонентах методами химического осаждения из газовой фазы, имеют развитую осевую текстуру в направлении нормали к поверхности графита (в частности, для карбида тантала это отмечается в работе [31]).

Оптимальным для защитных свойств покрытия является состояние без текстуры, которое характеризуется отсутствием сквозных трещин [31]. В свою очередь, наличие слабой ростовой текстуры приводит к лучшему срастанию кристаллитов и лучшей гладкости и сплошности слоя покрытия.

Для оценки наличия или отсутствия ростовой текстуры TiC были измерены интенсивности рентгеновских рефлексов (θ – 2θ -мода) за вычетом фона для пленок карбида титана, нанесенных на пластины из выбранных марок графита (образец 1 – ГМЗ, 2 – МПГ-6, 3 – И-3). В качестве образцов сравнения использованы поликристаллический образец TiC, представленный в картотеке ASTM – 035-0801 [32], а

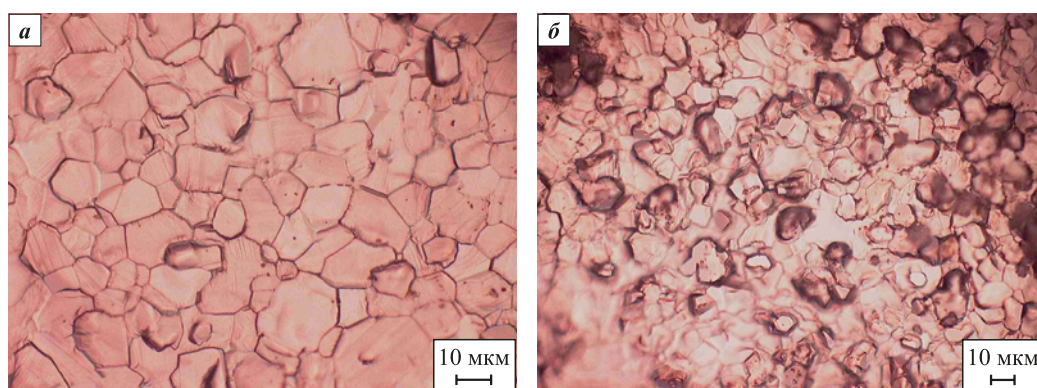


Рис. 5. Морфология поверхности защитного покрытия (ОМ)

a – на графите И-3; *б* – на графите МПГ-6

Fig. 5. Surface morphology of the protective coating (optical microscopy image)

a – on I-3 graphite; *б* – on MPG-6 graphite

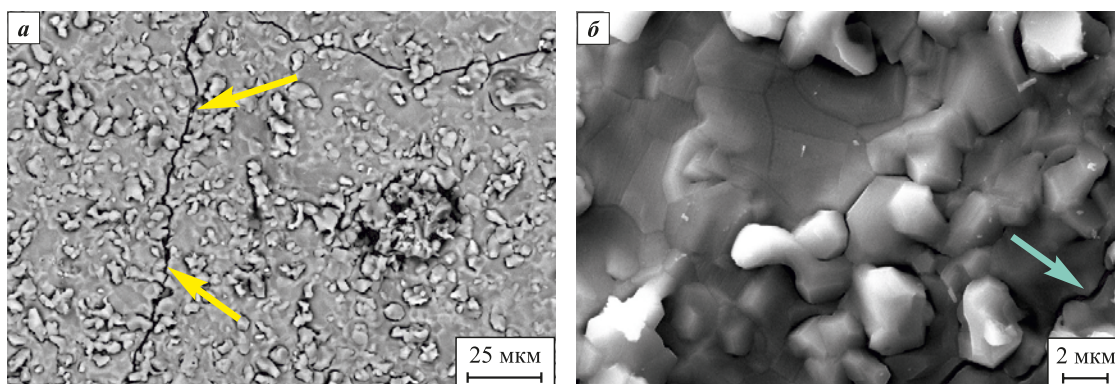


Рис. 6. РЭМ-фотографии поверхности покрытия на графите ГМЗ с разным увеличением

Стрелки указывают на трещины на поверхности

Fig. 6. SEM image of the coating surface on GMZ graphite at different magnification

The arrows indicate surface crack

Таблица 1. Интенсивности рефлексов
обзорных дифрактограмм образцов TiC

Table 1. Intensities of X-ray diffraction peaks
for TiC samples

Рефлекс	Интенсивность, отн. ед.				
	Образец			ASTM, 035-0801	Порошок TiC
	1	2	3		
111	100	100	100	100	100
200	64	86	52	137	110
220	37	42	18	82	82
311	19	22	16	41	65
222	16	16	22	23	47
400	4	5	5	14	30

также порошок TiC, синтезированный нами (без графитовой основы). Интенсивности рефлексов, приведенные к интенсивности рефлекса 111 соответствующего образца, представлены в табл. 1.

По данным табл. 1, образцы 1–3 с большой долей достоверности характеризуются наличием ростовой аксиальной текстуры [111].

Определения периода идентичности и напряжений 1-го рода. Результаты измерения периодов решетки TiC представлены в табл. 2 (погрешность определения параметров составляла 0,0001 Å). По данным картотеки ASTM, равновесный параметр для карбида титана составляет $a_{\text{равн}} = 4,3274(2)$ Å. Значения деформации решетки карбида титана на деталях из различных марок графита, приведенные в табл. 2, во всех случаях имеют один знак, поэтому можно предположить наличие температурных на-

пряжений на границе раздела «графит–TiC». Как известно, марки графита характеризуются высокой анизотропией и широким спектром значений ТКЛР, причем данные о ТКЛР различных марок графита в литературе немногочисленны [33–36]. Исключение составляют изостатические марки графита, характеризующиеся изотропией физических свойств. Температурные коэффициенты линейного расширения использовавшихся марок графита также представлены в табл. 2. Для сравнения, для карбида титана ТКЛР = $(7,0 \div 8,0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [29; 37].

Из табл. 2 видно, что величины деформаций не только имеют один знак (положительны), но и коррелируют с разностями между ТКЛР карбида титана и соответствующей графитовой основы. Также отметим, что изостатический графит не является лучшей основой для пленки карбида титана вследствие высокого уровня напряжений.

Определение величины кристаллитов и неоднородной микродеформации решетки. Данные расчетов представлены в табл. 3.

Известно, что отношение β_{333}/β_{111} , с учетом формул (1) и (2), лежит в диапазоне

$$\left(\frac{\cos \theta_{111}}{\cos \theta_{333}} = 2,49 \right) < \frac{\beta_{333}}{\beta_{111}} < \left(\frac{\tan \theta_{333}}{\tan \theta_{111}} = 7,48 \right),$$

причем если величина β_{333}/β_{111} близка к отношению косинусов, то главной причиной уширения линий является малость блоков (ОКР). В противном случае, при ее близости к отношению тангенсов, главный вклад в уширение дают микродеформации. Как видно из табл. 3, для всех графитов основной вклад в уширение линий вносят малые размеры ОКР, кото-

Таблица 2. Параметры решетки TiC на деталях из различных марок графита

Table 2. Lattice parameter a of TiC and related characteristics on graphite substrates of different grades

Марка графита	Параметр TiC a , Å	Деформация решетки TiC 1-го рода $(a - a_{\text{равн}})/a_{\text{равн}}$	ТКЛР графита, 10^{-6} K^{-1}	$\Delta \text{ТКЛР}$, 10^{-6} K^{-1} карбида титана и графита
ГМЗ	4,3305	$+7,2 \cdot 10^{-4}$	4,5	2,5–3,5
МПП-6	4,3290	$+3,7 \cdot 10^{-4}$	6–8	0–1,0
И-3	4,3340	$+1,5 \cdot 10^{-3}$	3–5	2,0–5,0

Таблица 3. Анализ факторов уширения рентгеновских линий

Table 3. Analysis of X-ray peaks broadening factors

Образец графита	Рефлекс	$\beta_{\text{физ}}$, 10^{-3} рад	β_{333}/β_{111}	ε_n	L_n , Å
ГМЗ	111	2,15	2,06	–	750–900
	333	4,44			
МПП-6	111	1,39	2,84	–	1000–1150
	333	3,95			
И-3	111	2,08	2,33	–	750–850
	333	4,84			

рые, с учетом погрешностей измерений, лежат в диапазоне тысячи ангстрем.

Трибологические испытания. В случае истирания покрытия TiC (твердость по Виккерсу 3000 HV, толщина 10 мкм), нанесенного на графитовую (500 HV) подложку в виде диска, осуществляемого в паре с шаром из стали ШХ15 (1900 HV), износ покрытия отсутствовал. При истирании покрытия TiC в паре с ZrO₂ (12 000 HV) износ покрытия присутствовал и в 4 раза превышал износ керамического шарика ZrO₂. В этом случае покрытие TiC начинало разрушаться при нагрузке ≥90 Н (при этом регистрировались резкое увеличение и разброс (нестабильность) силы трения, а также экспоненциальный рост скорости углубления шарика ZrO₂ в покрытие при трении в зависимости от нагрузки).

В исходном состоянии профилометрические параметры покрытия составляли, мкм: $R_a = 1,973$; $R_q = 2,550$; $R_z = 14,096$; $R_t = 17,547$. После испытания шероховатость увеличилась примерно в 1,2 раза.

Тестирование в ростовой системе (SiC). После выдержки графитовых элементов с нанесенным защитным слоем в контакте с порошком карбида кремния ($t = 2100$ °С, атмосфера аргона, $P = 200$ Па, $\tau = 10$ ч) изменения морфологии и фазового состава покрытия не выявлены.

Заключение

Простой и дешевый двухстадийный «жидкофазный» процесс нанесения карбида титана из смеси на основе TiO₂ может быть использован для создания пассивирующих слоев на элементах графитовой арматуры, работающей в высокотемпературных процессах, при наличии агрессивных газовых сред. В качестве конструктивных элементов графитовой арматуры предпочтительно применение изотропных графитов, имеющих минимальную пористость и, вследствие этого, лучшую морфологию защитного покрытия. Полученные покрытия характеризуются текстурой [111] и наличием температурных напряжений, величина которых зависит от марки графита.

Список литературы / References

1. Tairov Yu., Lebedev A., Avrov D. The main defects of silicon carbide ingots and epitaxial layers. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2016. 76 p.
2. Avrov D.D., Bulatov A.V., Dorozhkin S.I., Lebedev A.O., Tairov Yu.M. Defect formation in silicon carbide large-scale ingots grown by sublimation technique. *Journal of Crystal Growth*. 2005;275(1–2):e485–e489. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.112>
3. Nakamura D., Shigetoh K. Fabrication of large-sized TaC-coated carbon crucibles for the low-cost sublimation growth of large-diameter bulk SiC crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2017;56(8):085504. <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.085504>
4. Sun X., Zhang J., Pan W., Wang W., Tang C. Research progress in surface strengthening technology of carbide-based coating. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;905:164062. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164062>
5. Dahotre N.B., Kadolkar P., Shah S. Refractory ceramic coatings: processes, systems and wettability/adhesion. *Surface and Interface Analysis*. 2001;31(7):659–72. <https://doi.org/10.1002/sia.1092>
6. Kavishwar S., Bhaiswar V., Kochhar S., Fande A., Tandon V. State-of-the-art titanium carbide hard coatings: a comprehensive review of mechanical and tribological behaviour. *Engineering Research Express*. 2024;6(4):042401. <https://doi.org/10.1088/2631-8695/ad7fb7>
7. Gong Y., Tu R., Goto T. High-speed deposition of titanium carbide coatings by laser-assisted metal-organic CVD. *Materials Research Bulletin*. 2013;48(8):2766–2770. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.03.039>
8. Uhlmann E., Schröter D. Process behaviour of micro-textured CVD diamond thick film cutting tools during turning of Ti–6Al–4V. *Procedia CIRP*. 2020;87:25–30. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.02.014>
9. Azadi M., Sabour Rouhaghdam A., Ahangarani S. Effect of temperature and gas flux on the mechanical behavior of TiC coating by pulsed DC plasma enhanced chemical vapor deposition. *International Journal of Engineering. Transactions B: Applications*. 2014;27(8):1243–1250. <https://doi.org/10.5829/idosi.ije.2014.27.08b.10>
10. Shanaghi A., Rouhaghdam A.R.S., Ahangarani S., Chu P.K., Farahani T.S. Effects of duty cycle on microstructure and corrosion behavior of TiC coatings prepared by DC pulsed plasma CVD. *Applied Surface Science*. 2012;258(7):3051–3057. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.036>
11. Dan A., Bijalwan P.K., Pathak A.S., Bhagat A.N. A review on physical vapor deposition-based metallic coatings on steel as an alternative to conventional galvanized coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2022;19(2):403–438. <https://doi.org/10.1007/s11998-021-00564-z>
12. Baptista A., Silva F., Porteiro J., Míguez J., Pinto G. Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: a critical review on process improvement and market trend demands. *Coatings*. 2018;8(11):402. <https://doi.org/10.3390/coatings8110402>
13. Fenker M., Balzer M., Kappel H. Corrosion protection with hard coatings on steel: Past approaches and current research efforts. *Surface and Coatings Technology*. 2014;257:182–205. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.069>
14. Aihaiti L., Tuokedaerhan K., Sadeh B., Zhang M., Shen X., Mijiti A. Effect of annealing temperature on microstructure and resistivity of TiC thin films. *Coatings*. 2021;11(4):457. <https://doi.org/10.3390/coatings11040457>
15. Sidelev D.V., Pirozhkov A.V., Mishchenko D.D., Syrtanov M.S. Titanium carbide coating for hafnium hydride neutron control rods: *In situ X-ray diffraction study*. *Coatings*. 2021;11(4):457.

- tings. 2023;13(12):2053.
<https://doi.org/10.3390/coatings13122053>
16. Ogunlana M.O., Muchie M., Swanepoel J., Adenuga O.T., Oladijo O.P. Numerical modelling and simulation for sliding wear effect with microstructural evolution of sputtered titanium carbide thin film on metallic materials. *Coatings*. 2024;14(3):298.
<https://doi.org/10.3390/coatings14030298>
 17. Xie Q., Sun G., Fu G., Kang J., Zhu L., She D., Lin S. Comparative study of titanium carbide films deposited by plasma-enhanced and conventional magnetron sputtering at various methane flow rates. *Ceramics International*. 2023;49(15):25269–25282.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.061>
 18. Chen L., Guan C., Ma Z., Cui Z., Zhang Z., Yu T., Gu R. Modeling and simulation of grinding surface morphology for laser cladding in situ TiC reinforced Ni-based composite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2025;498:131831.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.131831>
 19. Shepelin N.A., Tehrani Z.P., Ohannessian N., Schneider C.W., Pergolesi D., Lippert T. A practical guide to pulsed laser deposition. *Chemical Society Reviews*. 2023;52(7):2294–321. <https://doi.org/10.1039/D2CS00938B>
 20. Zhao T., Zhang S., Zhou F.Q., Zhang H.F., Zhang C.H., Chen J. Microstructure evolution and properties of *in-situ* TiC reinforced titanium matrix composites coating by plasma transferred arc welding (PTAW). *Surface and Coatings Technology*. 2021;424:127637.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127637>
 21. Zhao M., Ma Y., Zhang Y., Liu X., Sun H., Liang R., Yin H., Wang D. An efficient salt-thermo-carburizing method to prepare titanium carbide coating. *Surface and Coatings Technology*. 2023;465:129546.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129546>
 22. Zhao M., Tang M., Shi H., Sun H., Li X., Yin H., Wang D. Anodic polarization accelerated titanium carbide coating formation in molten salt. *Surface and Coatings Technology*. 2024;483:130803.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130803>
 23. ООО Графит–Гарант, Челябинск. Графит крупно и среднезернистый ГМЗ, ЗОПГ, ППГ. URL: <https://grafit-garant.ru/grafit/grafit-gmz-zopg-ppg/> (дата обращения: 07.02.2025).
 24. ООО ПК Графит–Регион, Челябинск. Марки графита, используемого на заводе «Графит–Регион». URL: <https://graphite-r.ru/info/marki/?ysclid=m35je0yh bq68035288> (дата обращения: 07.02.2025).
 25. ООО Графит–Гарант, Челябинск. Изостатические марки графита И-1, И-3. URL: <https://grafit-garant.ru/grafit/izostaticheski-grafit/> (дата обращения: 07.02.2025).
 26. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ М.: МИСиС, 2002. 360 с.
 27. Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П., Шеболдаев С.Б. Взаимодействие окислов металлов с углеродом. М.: Металлургия, 1976. 360 с.
 28. Росин И.В., Томина Л.Д. Общая и неорганическая химия. Современный курс. М.: Юрайт, 2012. 1338 с.
 29. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987. 217 с.
 30. Wang L., Li Q., Zhu Y., Qian Y. Magnesium-assisted formation of metal carbides and nitrides from metal oxides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012;31:288–292.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.10.009>
 31. Nakamura D., Shigetoh K., Suzumura A. Tantalum carbide coating via wet powder process: From slurry design to practical process tests. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017;37(4):1175–1185.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.10.029>
 32. ASTM Diffraction Data File. ASTH, Philadelphia, 1969–2025.
 33. Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костриков В.И., Шипков Н.Н. Искусственный графит. М.: Металлургия, 1986. 272 с.
 34. Станкус С.В., Яцук О.С., Жмуриков Е.И., Текчно Л. Тепловое расширение искусственных графитов в интервале температур 293–1650 К. *Теплофизика и аэромеханика*. 2012;19(5):637–642.
Stankus S.V., Yatsuk O.S., Zhmurikov E.I., Tekchno L. Thermal expansion of artificial graphites in the temperature range 293–1650 K. *Thermophysics and Aeromechanics*. 2012;19(5):637–642. (In Russ.).
 35. Жмуриков Е.И., Бубненко И.А., Дремов В.В., Самарин С.И., Покровский А.С., Харьков Д.В. Графит в науке и ядерной технике. Новосибирск, 2023. 193 с.
 36. НПП Графит–Про, Челябинск. Изделия из графита различных марок. URL: <http://grafitpro.ru/izdeliya-iz-grafita> (дата обращения: 13.02.25).
 37. Kim J., Kang S. Elastic and thermo-physical properties of TiC, TiN, and their intermediate composition alloys using *ab initio* calculations. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012;528:20–27.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.124>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Алексей Валентинович Афанасьев – к.т.н., доцент, директор Центра микротехнологии и диагностики, вед. науч. сотрудник Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета (ЛЭТИ) им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)

 **ORCID:** 0000-0001-7511-7463

 **E-mail:** a_afanasjev@mail.ru

Юрий Олегович Быков – вед. инженер, сотрудник СПбГЭТУ (ЛЭТИ)

 **E-mail:** bykov@list.ru

Aleksey V. Afanas'ev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Director of the Center for Microtechnology and Diagnostics, Leading Research Scientist, Saint Petersburg State Electrotechnical University "LETI"

 **ORCID:** 0000-0001-7511-7463

 **E-mail:** a_afanasjev@mail.ru

Yuri O. Bykov – Leading Engineer, LETI

 **E-mail:** bykov@list.ru

Андрей Олегович Лебедев – д.ф.-м.н., гл. науч. сотрудник, сотрудник СПбГЭТУ (ЛЭТИ) и Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН (ФТИ РАН)

 **ORCID:** 0000-0003-3476-1783

 **E-mail:** aswan61@yandex.ru

Александр Владимирович Марков – инженер, сотрудник СПбГЭТУ (ЛЭТИ)

 **E-mail:** sanmarkov@gmail.com

Наталья Викторовна Шаренкова – к.т.н. ст. науч. сотрудник ФТИ РАН

 **ORCID:** 0000-0001-6471-6233

 **E-mail:** natasha.sharenkova@gmail.com

Наталья Михайловна Латникова – к.т.н. ст. науч. сотрудник Центрального НИИ материалов им. Д.И. Менделеева

 **E-mail:** LatnikovaN@cniim.spb.ru

Andrey O. Lebedev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Chief Research Scientist, LETI and Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences (Ioffe Institute)

 **ORCID:** 0000-0003-3476-1783

 **E-mail:** aswan61@yandex.ru

Alexandr V. Markov – Engineer, LETI

 **E-mail:** sanmarkov@gmail.com

Natalia V. Sharenkova – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist, Ioffe Institute

 **ORCID:** 0000-0001-6471-6233

 **E-mail:** natasha.sharenkova@gmail.com

Natalia M. Latnikova – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist, Central Research Institute of Materials named after D.I. Mendeleev

 **E-mail:** LatnikovaN@cniim.spb.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

А. В. Афанасьев – написание статьи.

Ю. О. Быков – проведение экспериментов по отжигу защитного покрытия.

А. О. Лебедев – определение цели работы.

А. В. Марков – приготовление и нанесение смесей.

Н. В. Шаренкова – проведение рентгеновского фазового анализа.

Н. М. Латникова – выполнение РЭМ ЭДС, шлифы.

A. V. Afanas'ev – wrote the manuscript.

Yu. O. Bykov – conducted annealing experiments on the protective coating.

A. O. Lebedev – defined the study objectives.

A. V. Markov – prepared and applied coating mixtures.

N. V. Sharenkova – performed X-ray phase analysis.

N. M. Latnikova – performed SEM-EDS analysis and sample sectioning.

Статья поступила 28.11.2024 г.
Доработана 09.04.2025 г.
Принята к публикации 21.04.2025 г.

Received 28.11.2024
Revised 09.04.2025
Accepted 21.04.2025